

PRODUCTION OF ACROLEIN OR ACRYLIC ACID AND CATALYST USED FOR THE SAME

Patent Number: JP6218286

Publication date: 1994-08-09

Inventor(s): JINBO TAKASHI; others: 04

Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC

Requested Patent: ☐ JP6218286

Application Number: JP19920340143 19921221

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J27/199; C07C27/14; C07C45/33; C07C47/22; C07C57/05

EC Classification:

Equivalents: JP3328340B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a catalyst for producing acrolein and/or acrylic acid from propane at high activity and a high selectivity by using a heteropolyacid or the salt containing phosphorus and molybdenum as essential components.

CONSTITUTION: The heteropolyacid or the salt containing phosphorus and molybdenum as the essential component is used as the catalyst for producing acrolein and/or acrylic acid by allowing propane to react with molecular oxygen. The general formula of the catalyst is $\text{PaM}_b\text{O}_b\text{V}_c\text{AdX}_e\text{O}_x$ (where, A is arsenic and/or antimony, X is tin, Pb or the like and when (b) is 12, (a) is 0.5-3, (c) is 0.01-3, (d) is 0-3, (e) is 0-3, (x) is a number fixed by the oxidizing state of each structural element).

Data supplied from the esp@cenet database - I2**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-218286

(43) 公開日 平成6年(1994)8月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/199	X	9342-4G		
C 0 7 C 27/14	Z	8930-4H		
45/33		7188-4H		
47/22	B	7188-4H		
57/05		8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-340143	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月21日	(72) 発明者	神保 隆志 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-323438	(72) 発明者	小暮 靖雄 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)12月2日	(72) 発明者	井尾 博文 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクロレインまたはアクリル酸の製造法、およびそれに使用する触媒

(57) 【要約】

【目的】 プロパンからアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造する。

【構成】 プロパンを分子状酸素で酸化してアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するに際し、リンおよびモリブデンを必須成分として含むヘテロポリ酸またはその塩を含んでなる触媒を使用する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンおよびモリブデンを必須成分として含むヘテロポリ酸またはその塩を含んでなるプロパンからアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するための触媒。

【請求項2】 触媒が、一般式

$$\text{Pa Mo b V c Ad Xe O x}$$

(式中、Pはリン、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Aはヒ素および/またはアンチモン、Xはスズ、鉛、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、トリウム、タングステン、ゲルマニウム、ニッケル、レニウム、ビスマス、クロム、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、セレン、テルル、銀、アルミニウム、亜鉛、銅、チタン、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の元素、Oは酸素を表し、 $b=1$ 2のとき、 $a=0.5 \sim 3$ 、 $c=0.01 \sim 3$ 、 $d=0 \sim 3$ 、 $e=0 \sim 3$ 、 x はそれぞれの構成元素の酸化状態によって決まる数)で表されるものである請求項1記載の触媒。

【請求項3】 プロパンと分子状酸素とを反応させてアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するに際し、リンおよびモリブデンを必須成分として含むヘテロポリ酸またはその塩を含んでなる触媒を使用することを特徴とするアクロレインおよび/またはアクリル酸の製造方法。

【請求項4】 触媒が、一般式

$$\text{Pa Mo b V c Ad Xe O x}$$

(式中、Pはリン、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Aはヒ素および/またはアンチモン、Xはスズ、鉛、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、トリウム、タングステン、ゲルマニウム、ニッケル、レニウム、ビスマス、クロム、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、セレン、テルル、銀、アルミニウム、亜鉛、銅、チタン、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の元素、Oは酸素を表し、 $b=1$ 2のとき、 $a=0.5 \sim 3$ 、 $c=0.01 \sim 3$ 、 $d=0 \sim 3$ 、 $e=0 \sim 3$ 、 x はそれぞれの構成元素の酸化状態によって決まる数)で表されるものである請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロパンを原料とするアクロレインおよび/またはアクリル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル酸は近年吸水性樹脂、紙加工剤、繊維加工剤、凝集剤等の原料として需要が増大している。現在、アクリル酸あるいはその中間体であるアク

2

ロレインはプロピレンを原料として製造されているが、さらに安価な原料であるプロパンから製造する方法が検討されている。プロパンからアクロレインまたはアクリル酸の製造については、今までにいくつかの報告がなされている。

【0003】 M. Ai, Chem. Commun. 786 (1986) には、T eで修飾した燐酸バナジル系触媒上でプロパンから一段でアクリル酸が生成する事が示されている。燐酸バナジル系に関しては、本発明者らが特願平3-344667において金および/または銀で修飾した触媒を開示している。また、特開平2- 83348 には、B i-V-M o-A g系触媒、特開平2- 67236 には、B-P系触媒が開示されている。さらに、Y. Takita, Chem. Lett. 1733 (1989) には、種々の燐酸塩触媒上でプロパンからアクロレインへの反応が進行する事が報告されている。しかしながら、本発明者らの知見によれば、これらの触媒は工業的にプロパンからアクロレインまたはアクリル酸を製造する触媒としては活性、選択性、耐久性等に改良すべき点が多く、さらに性能の良い触媒が望まれている。

20 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本願発明は、プロパンと分子状酸素とを反応させてアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するための、活性および選択性に優れた触媒を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、リンおよびモリブデンを必須成分として含むヘテロポリ酸またはその塩を含んでなるプロパンからアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するための触媒である。また、本発明は、プロパンと分子状酸素とを反応させてアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造するに際し、リンおよびモリブデンを必須成分として含むヘテロポリ酸またはその塩を含んでなる触媒を使用することを特徴とするアクロレインおよび/またはアクリル酸の製造方法である。

【0006】 本発明によれば、プロパンから高収率でアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造する事が出来る。本発明の触媒は、リンおよびモリブデンを必須成分として含むヘテロポリ酸またはその塩であり、さらに、必要に応じて他の成分が添加されたものである。好ましい触媒は一般式 $\text{Pa Mo b V c Ad Xe O x}$ で表されるものである。ここにPはリン、Moはモリブデン、Vはバナジウム、Aはヒ素および/またはアンチモン、Xはスズ、鉛、セリウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、トリウム、タングステン、ゲルマニウム、ニッケル、レニウム、ビスマス、クロム、ホウ素、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、セレン、テルル、銀、アルミニウム、亜鉛、銅、チタン、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の元素、Oは酸素を表

3

し、 $b=12$ のとき、 $a=0.5 \sim 3$ 、 $c=0.01 \sim 3$ 、 $d=0 \sim 3$ 、 $e=0 \sim 3$ 、 x はそれぞれの構成元素の酸化状態によって決まる数を表す。本発明の触媒の基本構造はリンモリブデン酸またはその塩であり、本発明の好ましい触媒では基本構造の結晶中のリンおよび/またはモリブデンの一部が他の元素によって置換されていると考えられる。

【0007】本発明の触媒の調製には公知のヘテロポリ酸の製造法が適用できる。例えば、燐酸水溶液中に所定量の金属酸化物、硝酸塩等を加えて加熱溶解する事によりヘテロポリ酸または可溶性ヘテロポリ酸塩の溶液を調製し、乾燥、焼成、成型等の工程を経て製造することができる。あるいは、ヘテロポリ酸の溶液を調製し、これに不溶性ヘテロポリ酸塩を形成するような対カチオンを添加して沈澱を生成させ、濾過により溶液を分離し、あるいは分離せずに、乾燥、焼成、成型等の工程を経て製造することができる。

【0008】乾燥方法としては、箱型乾燥器中で溶液を蒸発乾固する方法、あるいは噴霧乾燥法等、公知の方法が使用できる。乾燥温度は、通常 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ である。乾燥工程を経た触媒中間体は、成型後、あるいは成型せずに焼成を行う。最終的な焼成温度は $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $250 \sim 400^\circ\text{C}$ である。焼成雰囲気としては、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス、空気、酸素、酸素富化空気等の含酸素ガス、水素、炭化水素等の還元性ガス、水蒸気およびこれらの混合ガスが使用できる。また、乾燥工程と焼成工程を連続、あるいは一体化して実施する事もできる。

【0009】触媒の成型は押出し成型、圧縮成型、噴霧乾燥造粒（流動床触媒）、転動造粒等、公知の方法が使用できる。触媒形状は、球状、円筒状、リング状、微小粒状（流動床触媒）など、特に制限はない。また、あらかじめ成型したアルミナ、シリカアルミナ、シリカ、チタニア、炭化ケイ素、コージライト、ムライト、ケイソウ土等の担体に本発明の触媒組成物を担持したもの、本発明の範囲に含まれる。

【0010】本発明の方法では、触媒の存在下酸素含有ガスとプロパンとを反応させてアクロレインおよび/またはアクリル酸を製造する。酸素含有ガスとしては、経済的な理由から空気の使用が望ましいが、純酸素、あるいは逆に窒素等で希釈した空気を用いる事もできる。特に、未反応プロパンのリサイクルが必要になるようなプロセスでは、不活性ガスの蓄積を防ぐ意味で、純酸素の使用が好ましい。希釈ガスとして水蒸気や二酸化炭素を用いる事も本発明の範囲に含まれる。

【0011】反応温度は、 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 450^\circ\text{C}$ である。 250°C 以下では反応が遅く、 500°C 以上ではヘテロポリ酸が分解してしまうのでアクロレインやアクリル酸が得られなくなる。反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでも良い。好ましくは1

4

$\sim 5 \text{ kg/cm}^2$ abs.である。反応の空間速度は $100 \sim 10,000$ [1/hr]、好ましくは $500 \sim 5,000$ [1/hr]の範囲である。プロパンに対する酸素のモル比は、 $0.1 \sim 10$ である。反応は量論比に対して酸素過剰側でもプロパン過剰側でも実施できるが、安全上の理由から爆発範囲を避けて反応条件を設定する事が望ましい。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。調製した触媒の組成（原子比）は表1にまとめた。

実施例1

水600mlを攪拌加熱しつつ、85%燐酸9.4g、三酸化モリブデン100g、五酸化バナジウム6.3g、酸化銅1.1g、三酸化砒素1.3gを加え、3時間加熱還流した。得られた原料溶液に、硝酸セシウム2.3gを水100mlに溶解した第2溶液と、28%アンモニア水13.5gを水70mlに溶解した第3溶液とを同時に混合した。得られた混合溶液をそのまま噴霧乾燥し、直径と高さがそれぞれ3mmのタブレットに成型した。次いで空气中で 350°C 、10時間焼成し、 $44 \sim 149 \mu\text{m}$ に粉碎して、 P/Mo/V/As/Cu/Cs の原子比が $1.4/12/1.2/0.22/0.24/0.2$ である複合酸化物触媒を得た。得られた触媒0.1mlを内径3mmのガラス製反応管に充填し、窒素流通下に 400°C まで昇温した。次いで、プロパン5容量%、空気95容量%からなる混合ガス2mlを接触時間0.3秒で反応させ、生成物を直接ガスクロマトグラフで分析した。反応成績を表2に示した。

【0013】実施例2

水600mlを攪拌加熱しつつ、85%燐酸18.7g、三酸化モリブデン100g、五酸化バナジウム12.6g、酸化銅1.0g、酸化コバルト1.0gを加え、3時間加熱還流した。得られた原料溶液に、28%アンモニア水13.5gを水70mlに溶解した第2溶液を混合した。それ以降は実施例1と同様にして P/Mo/V/Cu/Co の原子比が $2.8/12/2.4/0.22/0.22$ である複合酸化物触媒を得た。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0014】実施例3

酸化コバルトの代わりに酸化ニッケルを使用した他は実施例2と同様にして P/Mo/V/Cu/Ni の原子比が $1.4/12/1.2/0.24/0.22$ である複合酸化物触媒を得た。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0015】実施例4

酸化銅と酸化コバルトを使用せず、三酸化砒素と酸化亜鉛を用いた他は実施例2と同様の方法で、 P/Mo/V/As/Zn の原子比が $1.4/12/1.2/0.22/0.44$ である複合酸化物触媒を得た。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

5

【0016】実施例5

硝酸セシウムの代わりに硝酸カリウムを使用し、その他は対応する酸化物を原料にして実施例1と同様の方法でP/Mo/V/Sb/Cu/Se/Kの原子比が1.5/12/0.6/1.0/0.30/1.09/0.05である複合酸化物触媒を得た。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0017】実施例6

実施例5と同様の方法でP/Mo/V/Cu/Ba/Te/Fe/Ce/Ag/Kの原子比が1.5/12/0.5/0.1/1.0/0.1/0.1/0.05/0.1/0.05である複合酸化物触媒を得た。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0018】実施例7

日本無機化学工業(株)製リンモリブデン酸、H₃PMo₁₂O₄₀を用い、実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0019】実施例8

日本無機化学工業(株)製11-モリブド-1-バナドリウム酸、H₄PMo₁₁V₁O₄₀を用い、実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0020】比較例1

特願平3-344667の方法に従って金を含有するピロ磷酸ジバナジル触媒を製造した。コンデンサーおよび水分離器を備えた反応器に、五酸化バナジウム15.0g、ベン

6

ジルアルコール60ml、イソブタノール90mlを入れ、還流下で2時間加熱した後室温に冷却し、これに塩化金酸4水和物1.00g、85%磷酸20.1g、イソブタノール20mlの順で添加し、再び還流下で2時間加熱した。得られたスラリーを濾過し、130℃、7時間乾燥した。再度水を加えてペースト状にし、窒素雰囲気下で500℃、2時間熱処理し、冷却後44~149μmに粉碎した。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0021】比較例2

金を添加しない他は比較例1と同様にしてピロ磷酸ジバナジル触媒を製造した。活性試験結果を表2に示した。ピロ磷酸ジバナジル系触媒はプロパン転化率は本願発明の触媒より高いが、反応温度400℃の条件ではアクロレイン、アクリル酸への選択率が低くなってしまう。

【0022】比較例3

還流器付き500ml四ツ口フラスコ中でオキシ硝酸ジルコニウム水溶液(固形分として20g)と85%磷酸200gを攪拌混合し、続いて昇温して24時間加熱還流した。生成した沈澱を濾過、乾燥し、500℃、2時間空気中で焼成してP/Zr原子比が3.7の磷酸塩を得た。実施例1と同じように活性試験を行った。結果を表2に示した。

【0023】

【表1】

7
表 1

8

	P	Mo	V	A	X、その他	
実施例1	1.4	12	1.2	As 0.22	Cu 0.24	Cs 0.2
実施例2	2.8	12	2.4		Cu 0.22	Co 0.22
実施例3	1.4	12	1.2		Cu 0.24	Ni 0.22
実施例4	1.4	12	1.2	As 0.22	Zn 0.44	
実施例5	1.5	12	0.6	Sb 1.0	Cu 0.30 K 0.05	Se 1.09
実施例6	1.5	12	0.5		Cu 0.1 Te 0.1 Ce 0.05 K 0.05	Ba 1.0 Fe 0.1 Ag 0.1
実施例7	1.0	12				
実施例8	1.1	12	1.1			
比較例1	1.1		1.1		Au 0.016	
比較例2	1.1		1.1			
比較例3	1.1				Zr 0.30	

【0024】

30 【表2】

9
表 2

10

	プロパン 転化率 [%]	アクロレイン 選択率 [%]	アクリル酸 選択率 [%]	アクロレイン +アクリル酸 選択率 [%]
実施例1	16.5	0.28	2.56	2.84
実施例2	6.5	1.20	4.71	5.91
実施例3	10.4	0.57	3.63	4.20
実施例4	9.6	0.64	2.48	3.12
実施例5	18.2	0.00	1.56	1.56
実施例6	12.0	0.00	1.38	1.38
実施例7	14.3	0.00	0.86	0.86
実施例8	5.1	0.00	2.98	2.98
比較例1	46.5	0.00	0.72	0.72
比較例2	34.2	0.26	0.27	0.53
比較例3	27.6	0.00	0.00	0.00

なお、活性試験におけるプロパン転化率、アクロレイン選択率、アクリル酸選択率の定義は次の通りである。

$$\text{プロパン転化率} [\%] = 100 \times \frac{\text{供給プロパンモル数} - \text{未反応プロパンモル数}}{\text{供給プロパンモル数}}$$

$$\text{アクロレイン選択率} [\%] = 100 \times \frac{\text{生成アクロレインモル数}}{\text{供給プロパンモル数} - \text{未反応プロパンモル数}}$$

$$\text{アクリル酸選択率} [\%] = 100 \times \frac{\text{生成アクリル酸モル数}}{\text{供給プロパンモル数} - \text{未反応プロパンモル数}}$$

【0025】

プロパンからアクリル酸を工業的に製造するための触媒

【発明の効果】実施例から明らかなように、本発明の触媒 40 として優れている。
媒はアクロレインとアクリル酸の合計の選択率が高く、

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 村口 高志

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 王 金▲かい▼

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

P. L. L.

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(12) OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENT APPLICATIONS (A)

(11) Patent Application Public Disclosure No. H6-218286

(43) Publication Date: August 9, 1994

<u>(51) International Class</u>	<u>Code</u>	<u>Intrabureau Nos.</u>
B 01 J 27/199	X	9342-4G
C 07 C 27/14	Z	8930-4H
45/33		7188-4H
47/22	B	7188-4H
57/05		8930-4H
// C 07 B 61/00	300	

F1 Technology display section

Request for Examination: not requested

Number of Claimed Inventions: 4 OL (total of 7 pages)

(continued on the last page)

(21) Application No. H4-340143

(22) Application Date: December 21, 1992

(31) Priority Claim Number: H4-323438

(32) Priority Claim Date: December 2, 1992

(33) Priority Claim Country: Japan (JP)

(71) Applicant 000003126: Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.
3-2-5, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Takashi Jinbo
Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.
1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Yasuo Kogure
Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.
1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Hirofumi Io
Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.
1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Takashi Muraguchi
Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.
1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

- (72) Inventor: Kai Oh
Mitsui Toatsu Kagaku Co., Ltd.
1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken
- (54) [Name of the Invention] Method for the Manufacture of Acroleic Acid or Acrylic Acid, and Catalysts Used Therein

(57) [Summary]

[Purpose] To manufacture acrolein and/or acrylic acid from propane.

[Constitution] In the oxidation of propane by using molecular oxygen for the production of acrolein and/or acrylic acid, a catalyst is used that comprises either heteropolyacid or its salt, with heteropolyacid or its salt containing phosphorus and molybdenum as essential constituents.

[Claims]

[Claim 1]

A catalyst for the production of acrolein and/or acrylic acid from propane, comprising either heteropolyacid or its salt, and heteropolyacid or its salt containing phosphorus and molybdenum as essential constituents.

[Claim 2] The catalyst of Claim 1, in which the catalyst is expressed by the general formula $P_a Mo_b V_c Ad Xe Ox$ (where "P" denotes phosphorus; "Mo" molybdenum; "V" vanadium; "A" arsenic and/or antimony; "X" one or more elements chosen from among tin, lead, cerium, cobalt, iron, zirconium, thorium, tungsten, germanium, nickel, rhenium, bismuth, chromium, boron, magnesium, calcium, barium, strontium, selenium, tellurium, silver, aluminum, zinc, copper, titanium, potassium, rubidium, cesium, and thallium; "O" denotes oxygen such that if $b = 12$, $a = 0.5-3$, $c = 0.01-3$, $d = 0-3$, and $e = 0-3$; and "x" denotes a number that is determined by the oxidation state of a constituent element).

[Claim 3] An acrolein and/or acrylic acid production method, characterized in that a catalyst comprising heteropolyacid or its salt containing phosphorus or molybdenum as essential constituents is used during the production of acrolein and/or acrylic acid by reacting propane with molecular oxygen.

[Claim 4] The catalyst of Claim 3, in which the catalyst is expressed by the general formula $P_a Mo_b V_c Ad Xe Ox$ (where "P" denotes phosphorus; "Mo" molybdenum; "V" vanadium; "A" arsenic and/or antimony; "X" one or more elements chosen from among tin, lead, cerium, cobalt, iron, zirconium, thorium, tungsten, germanium, nickel, rhenium, bismuth, chromium, boron, magnesium, calcium, barium, strontium, selenium, tellurium, silver, aluminum, zinc, copper, titanium, potassium, rubidium, cesium, and thallium; "O" denotes oxygen such that if $b = 12$, $a = 0.5-3$, $c = 0.01-3$, $d = 0-3$, and $e = 0-3$; and "x" denotes a number that is determined by the oxidation state of a constituent element).

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention relates to a method for producing acrolein and/or acrylic acid, using propane as a starting material.

[0002]

[Prior Art] Demand has increased in recent years for acrylic acid as a raw material for the production of water-absorbing resin, paper-processing agents, fabric-processing agents, and coagulants. Currently, acrylic acid or acrolein, which is an intermediate compound for the production of acrylic acid, is produced using propylene. However, methods for producing the same from propane, a cheaper raw material, have been objects of investigation. To date, there have been several reports on the production of acrolein or acrylic acid from propane.

[0003] In *Chem. Comm.*, 786 (1986), M. Ai reports on a one-step production of acrylic acid from propane using a Te-modified vanadyl phosphate catalyst. Concerning the vanadyl phosphate system, the inventors of the present invention disclosed a gold and/or silver-modified catalyst in the OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS H3-344667. The OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS H2-83348 and the OFFICIAL GAZETTE FOR UNEXAMINED PATENTS H2-67236 disclose Bi-V-Mo-Ag based catalysts and B-P based catalysts, respectively. Further, in *Chem. Lett.* 1733 (1989), Y. Takita reports that the reaction from propane to acrolein proceeds on various phosphate catalysts. However, in the view of the inventors of the present invention, these catalysts leave much to be desired as catalysts intended to produce either acrolein or acrylic acid from propane on an industrial scale, in terms of activity, selectivity, and durability. Therefore, there has been a strong need for catalysts that offer better performance characteristics.

[0004]

[Problems Addressed by the Invention]

The invention, as filed, provides a catalyst that excels in both activity and selectivity for the production of acrolein and/or acrylic acid by the reaction of propane with molecular oxygen.

[0005]

[Means of Solving the Problem]

The present invention relates to a catalyst which comprises heteropolyacid or its salt, with the heteropolyacid or its salt containing phosphorus or molybdenum as essential constituents, and which is used for the production of acrolein and/or acrylic acid. Also, the present invention relates to a method for the production of acrolein and/or acrylic acid, characterized in that, during the production of acrolein and/or acrylic acid by the reaction of propane with molecular oxygen, a catalyst is used which comprises heteropolyacid or its salt. The heteropolyacid or its salt contains phosphorus or molybdenum as essential constituents.

[0006] According to the present invention, acrolein and/or acrylic acid can be produced in high yields from propane. The catalyst of the present invention is either heteropolyacid or its salt containing phosphorus and molybdenum as essential constituents, to which other constituents are added as needed. The preferred catalyst can be expressed by the general formula $P_a Mo_b V_c Ad_d Xe_e Ox_x$, where "P" denotes phosphorus; "Mo" molybdenum; "V" vanadium; "A" arsenic and/or antimony; "X" one or more elements chosen from among tin, lead, cerium, cobalt, iron, zirconium, thorium, tungsten, germanium, nickel, rhenium, bismuth, chromium, boron, magnesium, calcium, barium, strontium, selenium, tellurium, silver, aluminum, zinc, copper, titanium, potassium, rubidium, cesium, and thallium; "O" denotes oxygen such that if $b = 12$, $a = 0.5-3$, $c = 0.01-3$, $d = 0-3$, and $e = 0-3$; and "x" denotes a number that is determined by the oxidation state of a constituent element. The basic structure of the catalyst of the present invention is either molybdic acid or its salt. In the preferred catalysts of the present invention, it is thought that some of the phosphorus and/or molybdenum atoms in the crystals that comprises the basic structure are replaced by other elements.

[0007]

Known heteropolyacid production methods can be used to prepare the catalyst of the present invention. For example, a solution of either heteropolyacid or a soluble heteropolyacid salt is prepared by adding prescribed amounts of metal oxides and nitrates in an aqueous solution of phosphoric acid and by dissolving the ingredients by heating them. The catalyst can then be made by drying, baking, and molding operations. Alternatively, a solution of heteropolyacid is prepared and counter-cations are added to the solution in order to form an insoluble heteropolyacid salt, which precipitates out. The solution is separated by filtration. Or, the catalyst is prepared without performing the separation step by conducting drying, baking, and molding operations.

[0008] For drying the catalyst, known methods can be used, such as evaporating and drying the solution in a box-style dryer, and using the spray-drying method. Normally, a drying temperature of 50°C to 200°C is employed. The catalyst intermediate that emerges from the drying process is baked either after molding or without molding. The final baking temperature to be used is 200°C to 500°C, preferably 250°C to 400°C. The following gases can be used as baking atmospheres: nitrogen, helium, argon, and other inert gases; oxygen-containing gases such as air, oxygen, and oxygen-enriched air; reducing gases such as hydrogen and hydrocarbons; water vapor; and a mixture of these gases. The drying and baking processes can be conducted either consecutively or on an integral basis.

[0009] To mold the catalyst, known methods can be used, such as extrusion molding, compression molding, spray-drying granulation (fluidized-bed catalyst), and granulation by rolling. The catalyst may be formed in any shape, including spherical, cylindrical, and ring shapes, and in the form of fine particles (fluidized-bed catalyst). In addition, the deposition of the catalyst constituents of the present invention on a pre-molded carrier such as alumina, silica-alumina, silica, titania, silicon carbide, cordierite [SPELLING

UNK. JAPANESE TEXT READS "KOJIRAITO"], mullite, and diatomite, is also included in the scope of the present invention.

[0010] In the method of the present invention, acrolein and/or acrylic acid is produced by reacting an oxygen-containing gas with propane in the presence of a catalyst. Economically, the desirable oxygen-containing gas to use is air. However, either pure oxygen or air diluted with nitrogen can be used. In a process that requires recycling of unreacted propane, pure oxygen should be used in order to prevent a buildup of inert gases. The use of water vapor and carbon dioxide as diluting gases is also included in the scope of the present invention.

[0011] The reaction temperature employed is 250°C to 500°C, preferably 300°C to 450°C. Temperatures less than 250°C result in a slow rate of reaction. Temperatures higher than 500°C lead to a breakdown of the heteropolyacid and defeat the purpose of producing acrolein or acrylic acid. Any reaction pressure can be used, including negative pressure, ordinary pressure, and positive pressure. Preferably, a 1-5 kg/cm² abs. pressure should be used. The space velocity of the reaction is 100-10,000 [l/hr], preferably 500-5,000 [l/hr]. In a molar ratio, the amount of oxygen used relative to propane is 0.1 to 10. The reaction can be carried out either with an excess of oxygen or with an excess of propane relative to the stoichiometric ratio. However, for safety, the reaction condition should be set outside an explosive range.

[0012]

[Examples] The following is an explanation of the present invention with reference to examples. The compositions of the catalysts prepared are summarized in Table 1 (in atomic ratios).

Example 1

While 600 ml of water was being stirred and heated, 85% phosphoric acid (9.4 g), molybdenum trioxide (100 g), vanadium tetraoxide (6.3 g), copper oxide (1.1 g), and arsenic trioxide (1.3 g) were added. The mixture was refluxed for 3 hours with heating. In the raw material solution thus obtained, a second solution made by dissolving cesium nitrate (2.3 g) in 100 ml of water, and a third solution made by dissolving 28% ammonium water (13.5 g) in 70 ml of water were mixed simultaneously. The mixed solution thus obtained was dried by spraying, and tablets with a 3 mm diameter and 3 mm height were formed. The tablets were baked for 10 hours at 350°C in the presence of air and crushed into particles 44-149 μ m in diameter. This produced a composite oxide catalyst with a P/Mo/V/As/Cu/Cs atomic ratio of 1.4/12/1.2/0.22/0.24/0.2. 0.1 ml of the catalyst thus obtained was packed in a glass reaction tube with a 3 mm inner diameter and heated to 400°C under a nitrogen gas flow. Then, 2 ml of a gas mixture composed of 5% propane and 95% air by volume was caused to react, with a contact time of 0.3 second. The resulting reaction products were directly analyzed by gas chromatography. The reaction results are shown in Table 2.

[0013] Example 2

While 600 ml of water was being stirred and heated, 85% phosphoric acid (18.7 g), molybdenum trioxide (100 g), vanadium tetroxide (12.6 g), copper oxide (1.0 g), and cobalt oxide (1.0 g) were added. The mixture was refluxed for 3 hours with heating. In the raw material solution thus obtained, a second solution made by dissolving 28% ammonium water (13.5 g) in 70 ml of water was mixed. The remainder of the procedure performed was the same as in Example 1. This produced a composite oxide catalyst with a P/Mo/V/Cu/Co atomic ratio of 2.8/12/2.4/0.22/0.22. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0014] Example 3

A composite oxide catalyst was obtained with a P/Mo/V/Cu/Ni atomic ratio of 1.4/12/1.2/0.24/0.22 by performing the same procedure as in Example 2, except that nickel oxide was used instead of cobalt oxide. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0015] Example 4

A composite oxide catalyst was obtained with a P/Mo/V/As/Zn atomic ratio of 1.4/12/1.2/0.22/0.44 by performing the same procedure as in Example 2, except that arsenic trioxide and zinc oxide were used instead of copper oxide and cobalt oxide. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0016] Example 5

A composite oxide catalyst was obtained with a P/Mo/V/Sb/Cu/Se/K atomic ratio of 1.5/12/0.6/1.0/0.30/1.09/0.05 by performing the same procedure as in Example 1, except that potassium nitrate was used instead of cesium nitrate, and in other cases the corresponding oxides were used as raw materials. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0017] Example 6

A composite oxide catalyst was obtained with a P/Mo/V/Cu/Ba/Te/Fe/Ce/Ag/K atomic ratio of 1.5/12/0.5/0.1/1.0/0.1/0.1/0.05/0.1/0.05 by performing the same procedure as in Example 5. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0018] Example 7

Phosphomolybdic acid, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, supplied by Nippon Mukikagaku Kogyo Co., Ltd. was used. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0019] Example 8

11-molybdo-1-vanadophosphoric acid, $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$, supplied by Nippon Mukikagaku Kogyo Co., Ltd. was used. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0020] Comparison Example 1

A divanadyl pyrophosphate catalyst containing gold was produced according to the method described in Patent Application H3-344667. Vanadium pentoxide (15.0 g), benzyl alcohol (60 ml), and isobutanol (90 ml) were placed in a reaction vessel that was equipped with a condenser and a water separator. The mixture was heated under refluxing for 2 hours and then was cooled to room temperature. To this mixture, chloroaurate-4-hydrate (1.00 g), 85% phosphoric acid (20.1 g), and isobutanol (20 ml) were added in the indicated order. The mixture was again heated for 2 hours under refluxing. The slurry thus obtained was filtered and dried at 130°C for 7 hours. Water was added to the dried slurry to render it into a paste. The paste was heat-treated for 2 hours at 500°C under a nitrogen atmosphere. After the paste was cooled, it was crushed into particles 44-149 μm in size. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0021] Comparison Example 2

A divanadyl pyrophosphate catalyst was produced as in Comparison Example 1, except that gold was not added. The results of activity tests are shown in Table 2. The divanadyl pyrophosphate catalyst exhibited a higher propane conversion rate than the catalyst of the present patent application. However, the 400°C reaction temperature condition caused a decrease in the acrolein and acrylic acid selectivity.

[0022] Comparison Example 3

In a 500-ml four-mouth flask equipped with a refluxing unit, an aqueous solution of zirconium oxynitrate (20 g as a solid component) and 85% phosphoric acid (200 g) were mixed by agitation. The mixture was heated and then refluxed with heating for 24 hours. The precipitate produced was filtered and dried, and baked for 2 hours at 500°C in the presence of air. This produced a phosphate salt with a P/Zr ratio of 3.7. Activity tests were performed as in Example 1. The results are shown in Table 2.

[0023]

[Table 1]

	P	Mo	V	A	X, other
Ex. 1	1.4	12	1.2	As 0.22	Cu 0.24 Cs 0.2
Ex. 2	2.8	12	2.4		Cu 0.22 Co 0.22
Ex. 3	1.4	12	1.2		Cu 0.24 Ni 0.22
Ex. 4	1.4	12	1.2		Zn 0.44
Ex. 5	1.5	12	0.6		Cu 0.30 Se 1.09 K 0.5
Ex. 6	1.5	12	0.5		Cu 0.1 Ba 1.0 Te 0.1 Fe 0.1 Ce 0.05 Ag 0.1 K 0.05
Ex. 7	1.0	12			
Ex. 8	1.1	12	1.1		
Comp. Ex. 1	1.1		1.1		Au 0.016
Comp. Ex. 2	1.1		1.1		
Comp. Ex. 3	1.1				Zr 0.30

[0024]

30 [Table 2]

Table 2

	Propane conversion rate [%]	Acrolein selectivity [%]	Acrylic acid selectivity [%]	Acrolein + acrylic acid selectivity [%]
Ex. 1	16.5	0.28	2.56	2.84
Ex. 2	6.5	1.20	4.71	5.91
Ex. 3	10.4	0.57	3.63	4.20
Ex. 4	9.6	0.64	2048	3.12
Ex. 5	18.2	0.00	1.56	1.56
Ex. 6	12.0	0.00	1.38	1.38
Ex. 7	14.3	0.00	0.86	0.86
Ex. 8	5.1	0.00	2.98	2.98
Comp. Ex. 1	46.5	0.00	0.72	0.72
Comp. Ex. 2	34.2	0.26	0.27	0.53
Comp. Ex. 3	27.6	0.00	0.00	0.00

In the activity tests conducted, the propane conversion rate, the acrolein selectivity, and the acrylic acid selectivity are defined as follows:

Propane conversion rate [%] = $100 \times \{(\text{moles of supplied propane}) - (\text{moles of unreacted propane})\} / (\text{moles of supplied propane})$

Acrolein selectivity [%] = $100 \times (\text{moles of acrolein produced}) / \{(\text{moles of supplied propane}) - (\text{moles of unreacted propane})\}$

Acrylic acid selectivity [%] = $100 \times (\text{moles of acrylic acid produced}) / \{(\text{moles of supplied propane}) - (\text{moles of unreacted propane})\}$

[0025]

[Benefits of the Invention] As the examples indicate, the catalyst of the present invention excels as a catalyst for the industrial production of acrylic acid from propane with a high total selectivity for acrolein and acrylic acid.